

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-291545

(42)Date of publication of application : 22.12.1986

(51)Int.Cl.

C07C 68/96

C07C 68/00

// B01J 31/02

(21)Application number : 60-132149

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.06.1985

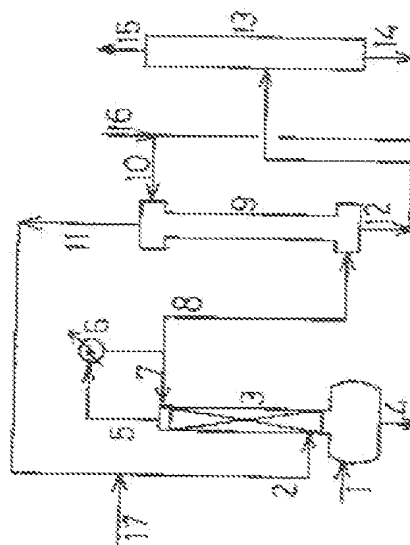
(72)Inventor : HARANO YOSHIYUKI  
MITANI TADAYOSHI

## (54) PRODUCTION OF CARBONIC ACID ESTER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled compound is produced by the ester-exchange reaction of methyl carbonate with a hydroxy compound in the presence of a catalyst. The yield of the above process can be improved economically, by using benzene as an azeotropic agent for methanol, thereby efficiently removing produced methanol from the reaction system.

**CONSTITUTION:** An ester-exchange reaction catalyst is charged together with dimethyl carbonate and a hydroxy compound used as raw materials through the raw material-introducing line 1 into the reactive distillation column 3. The operation of the reactive distillation is carried out preferably batchwise under a pressure of 1W5atm. Benzene is introduced through the benzene-introducing line 2 into the reactive distillation column 3 (preferably to the stage near the reaction zone, i.e. the bottom part of the distillation column), and methanol produced in the reaction zone at the lower part of the distillation column is separated through the line 5 as an azeotropic mixture with benzene and condensed (6). A part of the condensed mixture is recycled (7), and the remaining part is sent to the counter-current extractor 9. Methanol is extracted and separated with water 10, and benzene 11 is introduced again into the distillation column 3. The objective compound and the catalyst, etc., are taken out of the column through the extraction line 4 and purified by fractionation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-291545

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和51年(1986)12月22日

C 07 C 69/96

Z-7055-4H

// B 01 J 31/02

1 0 1

7156-4G

審査請求 有

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 炭酸エステルの製造方法

⑯ 特 願 昭60-132149

⑰ 出 願 昭60(1985)6月18日

⑱ 発 明 者 原 野 嘉 行 姫路市余部区上余部500

⑲ 発 明 者 三 谷 忠 由 姫路市北新在家3-10-5

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地  
会社

## 明 細 書

非常に重要である。

(従来技術及びその問題点)

## 1. 発明の名称

炭酸エステルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

エステル交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換する事により、炭酸エステルを製造する方法において、メタノールとの炭酸酯形成部としてベンゼンを使用し、メタノールをベンゼンとの混合物として調製する事を特徴とする炭酸エステルの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物例えばフェノールでエステル交換反応する事により炭酸エステル例えば炭酸ジフェニルを製造する方法に関するものであり、炭酸エステル、例えば炭酸ジフェニルはポリカーボネートの合成原料として使用され、工業的に

エステル交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換し炭酸エステルを製造する方法に関しては、例えば特許公報昭58-42577等により公知である。エステル交換反応触媒の存在下炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換し炭酸エステルを製造するエステル交換反応は平衡反応であり、反応を進行させるためには生成するメタノールが又は生成する炭酸エステルを逐次除去する必要がある。この逐次反応には通常反応後に蒸留液を付加した反応蒸留塔を用い、蒸留部の反応塔で反応を行ないながら蒸留部より生成する炭酸エステルより沸点の低いメタノールを留法する反応を留法が採用される。しかしながら本エステル交換においては生成するメタノールが原料である炭酸ジメチルと共沸混合物を形成するため留法するメタノールと共に原料である炭酸ジメ

ケルも要求され経済的な問題がある。

この問題を解決するための方法として特開昭54-48732に記載されている様にメタノールとの共沸物を蒸留する事により炭酸ジメチルの蒸出を防止する方法が提案されている。この様な場合の一般的な共沸物形成用の蒸留は山メタノールとの共沸温度がメタノールと炭酸ジメチルとの共沸温度よりも低くかつ炭酸ジメチルの分離を容易にするためその蒸留温度が大である事、②エネルギー的な観点よりメタノールとの共沸物中のメタノールの濃度が高い事、等により行なわれるが更に本エステル交換反応においてはその反応速度が非常に遅いためパッチ式で実施されるのが通常である事から、原料炭酸ジメチルの使用効率を良くするという観点より蒸留塔内に出来るだけ炭酸ジメチルをホールドしない様な共沸物形成剤、即ち他の蒸留塔が炭酸ジメチルよりも低い事、即炭酸ジメチルと共沸物を形成しない事も共沸物形成剤の選定の際に重

視して反応終了時の未反応炭酸ジメチルが多くなり効率が悪い。

#### (発明の目的)

従って本発明の目的はエステル交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換する事により炭酸エステルを製造する方法において生成するメタノールをより効率的に除去し回収する方法を見出す事であり、更に詳しくはメタノールとの共沸物形成剤としてその共沸温度がメタノールと炭酸ジメチルの共沸温度よりも低くかつその差が大であり、共沸物中のメタノールの濃度が高く、更に炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が低い共沸物形成剤を見出す事にある。

#### (発明の構成)

即ち、本発明はエステル交換反応触媒の存在下炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換する事により、炭酸エステルを製造する方法において、ベンゼンをメタノールと

異なる因子となる。

しかしながら前記選定条件の両項を満足するほとんどの共沸物形成剤は炭酸ジメチルとも共沸物を形成する。

従って実務的には炭酸ジメチルとの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ低い。(メタノール、炭酸ジメチル、共沸物形成剤)の三成分共沸の場合は三成分共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が出来るだけ低<sup>い</sup>共沸物形成剤が好ましい。特開昭54-48732に記載されている共沸物形成剤はこの点において問題がある。例えば前記共沸物形成剤の選定条件のほとんどを満足する、ローヘキサンは炭酸ジメチルとの共沸物において約20重量パーセントもの炭酸ジメチルを含有しこの結果反応蒸留塔の蒸留塔内、即ち反応塔に多量の炭酸ジメチルをホールドする事となる。更にメタノール、ローヘキサン、炭酸ジメチルの三成分共沸が存在するものと考えられ、蒸留塔中に多量の炭酸ジメチルが含有される。

の共沸物形成剤として使用しメタノールをベンゼンとの混合物として蒸留する事より成る。本発明に用いるヒドロキシ化合物は一般式

$R \leq O H)_m$  (其中Rはアルキル基又はアリール基、mは1以上の整数)

で示される有機化合物であり例えばエタノール、プロパノール、ブチルアルコール、ブタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール、ノニルシクロヘキサノール等の脂環式アルコールおよびフェノール、クレゾール等が挙げられる。勿論2種以上のヒドロキシ化

#### (発明の効果)

本発明の方法はエステル交換反応触媒の存在下、炭酸ジメチルをヒドロキシ化合物でエステル交換する事により炭酸エステルを製造する方法においてベンゼンをメタノールとの共沸物形成剤として用いる事により、メタノールを容易に効率的に除去し回収する事が出来、より経済的に炭酸エステルを製造する事が可能となる。

即ち本発明で用いるベンゼンはメタノールと共沸物を形成する事によりその共沸温度は88度(760mmHg)を示し、メタノールと炭酸ジメチルの共沸温度84度(760mmHg)との間に蒸留分離するに十分な沸点差を持つ事から原料である炭酸ジメチルがほとんど反応器外に取り出される事がなく効率的に反応を促進する事が出来る。又メタノールとベンゼンの共沸物中のメタノールの濃度も38.4重量パーセントと高いので当反応蒸留塔及びメタノールやベンゼンの分離回収工程においてエネルギー的な負荷が少なく経済的である。更にベンゼンの沸点は炭酸ジメチルの沸点よりも低くベンゼンと炭酸ジメチルの共沸物中の炭酸ジメチルの濃度が1重量パーセントと他の共沸物形成期と比較し格段に低い事から原料炭酸ジメチルの蒸留塔内へのチャード量が少なくその結果仕込炭酸ジメチルのほとんどが蒸留塔底部の反応器に存在するため仕込炭酸ジメチルを有利に効率的に反応

せしめる事が可能である。反応蒸留塔より容易に得られるメタノールとベンゼンの共沸物は公知の方法により容易に分離回収する事が可能である。例えば水で向流抽出する事によりベンゼンとメタノール、水混合液に分離する事が出来、得られたベンゼンはそのまま反応蒸留に供給する事も可能である。向流抽出に必要とする水はメタノールが非常に水に抽出されやすい事から比較的少量で抽出する事が出来、その結果高濃度のメタノール水溶液として得る事が出来る。従ってメタノールと水の分離を公知の一般的分離操作例えば蒸留分離で行なったとしてもエネルギー的な負荷は少ない。更に分離した水を再度向流抽出に使用する事も出来、非常に経済的にメタノールを回収する事が出来る。

#### (問題点の解決手段)

以下第1図により本発明を更に詳しく説明するが本発明を何ら限定するものではない。  
エーテル交換反応触媒、炭酸ジメチル、及

びエーテル化合物等例えばフェノール、場合によってはメチルフェニルエーテル等の様な中間生成物が原料仕込み導管1を介して反応蒸留塔3に導入される。反応蒸留操作は回分式でも連続式でも可能であるが、炭酸ジメチルをフェノールでエーテル交換する様な場合は、その反応速度が遅いため、連続式で行なうと大きな設備を必要とするので回分式で行なう方が好ましい。

反応蒸留塔は反応速度を高める目的で加圧下で操作される通常その圧力は0.1～1.0MPa程度をしくは1～5MPaで操作するのが良い。これより高圧下での操作は炭酸ジメチルの分離や不純物の生成を招くので好ましくない。メタノールとの共沸物形成期であるベンゼンはベンゼン仕込み導管2を介して反応蒸留塔3に導入される。ベンゼンを導入する位置は反応蒸留塔3のどの部分に導入しても良いが、メタノールの反応器からの供給効率を考慮すると出来るだけ反応器に近い位置、即ち反応

蒸留塔の下部の方に導入するのが好ましい。又ベンゼンの導入は反応蒸留を連続式あるいは回分式のいずれで行なう場合も反応を開始する前に反応蒸留塔3の蒸留部のチャード量に相当する量を導入し、以後は反応蒸留操作中に連続的又は半回分的に導入するのが好ましい。この際の導入量は反応蒸留塔3の蒸留部の下部より2～5段目の段高がベンゼンの沸点より2～5度高い温度を維持する様に導入するのが好ましく通常のベンゼンの導入は反応温度の低下を招き反応速度を遅くするので好ましくない。従って回分式で反応蒸留を実施する場合においても原料の導入時に全量のベンゼンを導入する事は同様の理由で好ましくない。

反応蒸留塔下部の反応器で生成したメタノールは蒸留部でベンゼンとの共沸物を形成し反応蒸留塔の上部より蒸留液5液を取り導管5を介して取り出され凝縮器6により凝縮される。凝縮液の一部は還流液導管7を介して

反応混合物の上部に溜められる残りの反応液は留出管導管8を介して留出液として取り出される。その際の留出量は反応混合物上部の温度がメタノールとベンゼンの共沸温度より高くない限り取り出すのが好ましくその結果混合物の操作条件にもよるが留出液中の反応ジメチルの濃度は1重量パーセント以下にする事が可能となる。

主成分は反応ジフェニル、中間生成物、未反応のフェノール、反応ジメチル及びメチル炭酸エステルは反応液を取り導管4を介して取り出され分留精製される。反応液を回分式で蒸餾する場合に反応終了後そのまま反応混合物を使用して分留精製を行なう事も可能である。

留出管導管8を介して取り出された留出液はメタノール、ベンゼンの共沸物であり向流抽出器9の下部に導入され、水仕込み導管10を介して導入される水と接触する事によりメタノールが水層に抽出される。この際水仕込

液ジメチル及びベンゼンを含むし向流抽出器下部より抽出液を取り導管12を介して取り出される。

この抽出液はそのまま又は必要の方法例えば蒸留等により濃縮を含むするベンゼンや、反応ジメチルを分離した後、分留器13で導入される。分留器13により分離されたメタノールはメタノール液を取り導管14を介して回収される。又同時に分離された水は水液を取り導管14を介して取り出され補充水導管15を介して補充される水とともに再び向流抽出器9に導入される。

#### 実施例 1

導管8から、2リットの反応器と接続された13.0リットの反応器にフェノール15.0g、炭酸ジメチル15.0g、ベンゼン20.0g、メチル炭酸エステル0.02gを仕込み加熱を行なった。蒸留器下部より8時間の温度が68〜70℃の範囲で溜められる際、留出液にベンゼンを仕込んだ。留出液は導管12が

み導管10より導入される水の量は向流抽出器の能力にもよるが導入されるメタノール、ベンゼン共沸物の量に対し0.1〜1.0重量倍好ましくは0.2〜1.0重量倍を導入する。メタノールを水層に抽出した後の抽出液分として得られるベンゼンを主体とする液は向流抽出器の操作条件にもよるが通常0.07〜0.1重量パーセントの水。未抽出のメタノール及び留出管導管8より導入されたメタノール、ベンゼン共沸物中に含有されている反応ジメチルのはとんどを含有しており抽出液分後に取り導管11を介して取り出される。この抽出液分はそのまま、あるいは通常の公知の分離方法例えば蒸留により水やメタノールを分離した後ベンゼン仕込み導管2を介し再び反応混合物に導入される。補充ベンゼン導管17より補充したベンゼンで抽出する新しいベンゼンが補充される。ベンゼン、メタノール共沸物よりメタノールを抽出して得られる抽出液はメタノールと水を主体とし、蒸留量の度

5.8で〜5.9でで溜められる様に抜き取りながら36時間の反応を行なった。反応器中のベンゼンの仕込量は17.5gである。反応器中に抽出した液は15.9gであり、その組成はメタノール57.6重量パーセント、ベンゼン51.8重量パーセント、炭酸ジメチル0.54重量パーセントであった。導管温度が150℃になる迄未反応の炭酸ジメチル、ベンゼン、メタノールの溜り出し蒸留を行なって得られた留出液は2.4gでありその組成はメタノール5.6重量パーセント、ベンゼン51.8重量パーセント、炭酸ジメチル4.16重量パーセントであった。反応器より蒸留器を取り離し減圧下10Torrで温度150℃で蒸留蒸留を行ない得られた留出液は0.22gでありフェノール9.26重量パーセント、炭酸メチルフェニル57.6重量パーセント、炭酸ジフェニル1.6重量パーセントより成る。

更に温度210℃で蒸留蒸留を行ない、得

られた炭出量はフェノール2.3重量パーセント、炭酸メチルフェニル2.4重量パーセント、炭酸ジフェニル0.7重量パーセントであった。炭酸ジメチルの反応率は48.4パーセント、炭酸メチルフェニルと炭酸ジメチルの炭化率は9.8%であった。

#### 実施例 2

炭酸 0.8g、2.0gのオーレギン・エーテルの下部にセットした1.5gのフラスコにフェノール7.5g、炭酸ジメチル1.8g、ベンゼン4.0g、ジブチルメタセキサイド7.8gを仕込み加熱を行なった。炭酸よりメタノール、ベンゼン共沸物を50℃〜55℃で溜出しながら蒸下部のフラスコ内温度が1.6gとなる様にフラスコ内にベンゼンを仕込んだ。

24時間の反応期間中に仕込んだベンゼン量は1.3gである。

溜出した炭出量は1.8gでありその組成はメタノール2.6重量パーセント、ベン

ゼン内温度が1.6gとなる様にフラスコ内にベンゼンを仕込んだ。24時間の反応期間中に仕込んだベンゼン量は1.6gであった。

溜出した炭出量は1.6gでありその組成はメタノール2.6重量パーセント、ベンゼン2.6重量パーセント、炭酸ジメチル2.6重量パーセントであった。同者を用いて分留を実施、蒸留する炭化した初期の炭出量は2.2gであり、その組成はメタノール2.6重量パーセント、ベンゼン2.6重量パーセント、炭酸ジメチル2.6重量パーセントであった。更に蒸留圧力1.07.17で分留を行ないフェノール0.42g、炭酸メチルフェニル1.11g、炭酸ジフェニル0.49gを得た。炭酸ジメチルの反応率は4.6%パーセント、炭酸メチルフェニル、炭酸ジフェニルの炭化率は9.8パーセントであった。

ベンゼン2.9重量パーセント、炭酸ジメチル2.6重量パーセントであった。同者を用いて分留を実施、蒸留する炭化した初期の炭出量は1.8gでありその組成はメタノール2.6重量パーセント、ベンゼン2.6重量パーセント、炭酸ジメチル2.6重量パーセントであった。更に蒸留圧力1.07.17で分留を行ない溜られたフェノール、炭酸メチルフェニル、炭酸ジフェニルは各々0.97g、1.51g、1.2gであった。

溜って仕込んだ炭酸ジメチルの反応率は5.3パーセントであり炭酸メチルフェニル、炭酸ジフェニルの炭化率は9.8パーセントであった。

#### 比較例 1

実施例2と同様の量のフラスコにフェノール7.5g、炭酸ジメチル1.8g、ベンゼン4.0g、ジブチルメタセキサイド7.8gを仕込み加熱を行なった。炭酸よりメタノール、ベンゼン共沸物を50℃〜55℃で溜出しながら蒸下部のフラス

#### 実施例 3

炭酸 0.8g、2.0gのオーレギン・エーテルの下部にセットした0.0gのフラスコにジブチルメタセキサイド2.0g、炭酸ジメチル2.6g、ベンゼン4.0g、トリブチルメタセキサイド0.3gを仕込み加熱を行なった。

炭酸よりメタノール、ベンゼンの共沸物を50℃〜55℃で溜出しながら、炭酸より1.7gの炭出量が8.2℃〜8.5℃になる様にベンゼンを仕込んだ。6時間反応を行なった後炭出量が1.6gとなる迄に出し蒸留を実施した。6時間の反応期間中に仕込んだベンゼンは4.1gである。溜出した炭出量は0.8gでありその組成はメタノール2.6重量パーセント、ベンゼン2.6重量パーセント、炭酸ジメチル2.6重量パーセントであった。又、6時間の反応期間後の溜出し蒸留でより得た炭出量は4.7gでありその組成はメタノール1.6重量

ベンゼン、ペンゼンを4.2重量パーセント、炭酸ジメチルを4.1重量パーセント、シクロヘキサノールを1.7重量パーセントであった。フラスコ内に残った液は21.6gでありその組成はシクロヘキサノールを2.1重量パーセント、炭酸メチルシクロヘキサノールを5.9重量パーセント、炭酸ジシクロヘキサノールを4.1重量パーセントであった。炭酸ジシクロヘキサノールの反応率は95パーセントである。

#### 実施例 4

実施例3と同様の装置のフラスコにオキシマスコーキを11.6g、炭酸ジメチル45.9g、ペンゼン5.2g、シクロヘキサノール2.1g、炭酸メチルシクロヘキサノール5.9gを仕込み加熱を行ない、実施例3と同様に9.8時間反応を行ない、常圧蒸留が可能な液を抽出し蒸留を行なった。各液の組成及び組成を表1に示した。炭酸ジメチルの反応率は92.8パーセントであった。

10. 水仕込み装置
11. 蒸留液を取り出す装置
12. 抽出液を取り出す装置
13. 分離器
14. 水を取り出す装置
15. メタノール液を取り出す装置
16. 過剰水装置
17. 過剰メタノール装置

表-1

	量 (g)	組成 (重量パーセント)					
		メタノール	ペンゼン	炭酸 ジメチル	アリール アルコール	炭酸 ジアリール	炭酸メチ ルアリール
追加仕込みベンゼン	3.9	—	100	—	—	—	—
反応液中抽出液	7.2	33.8	65.7	0.3	0.1	—	—
抽出し蒸留液	8.4	2.8	81.0	2.1	43.1	—	—
フラスコ内残液	9.7	—	—	—	33.1	51.6	14.9

#### 4. 図面の簡単な説明

図1図は本発明の一例装置を示す上図である。

1. 原料仕込み装置
2. ペンゼン仕込み装置
3. 反応装置
4. 反応液を取り出す装置
5. 蒸留液を取り出す装置
6. 分離器
7. 蒸留液装置
8. 抽出液装置
9. 内部抽出器

第1図

